УДК 661.487

ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРОВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП

В.П. Пищулин, Л.Ф. Зарипова, С.Н. Гришин

Северский государственный технологический институт
E-mail: pischulin@ssti.ru

Приведены результаты дериватографических исследований процесса десорбции фтороводорода из фторсернокислых растворов и пульп, описаны методы термической переработки растворов, пульп в электродном десорбере.

В технологии фтороводородной кислоты сернокислотным разложением флюоритового флотоконцентрата при вскрытии концентратов руд редких металлов, а также при переработке отходящих газов суперфосфатных заводов на различных стадиях производства образуются фторсернокислые растворы и пульпы с различным содержанием фтороводорода, серной кислоты и воды. Так, в технологии редких металлов ниобия и тантала при вскрытии руд минеральными кислотами с последующим экстракционным разделением образуются фторсернокислые пульпы с различным содержанием фтороводорода 5...10 %, серной кислоты до 5 % и фторидов железа, ниобия, тантала и других примесей в виде твердой фазы до 15 %. После отделения целевых продуктов отходы могут подвергаться нейтрализации, например, карбонатом кальция и последующему захоронению. При этом происходит загрязнение окружающей среды: с каждым 1 $м^3$ бросовых пульп теряется до 300...600 кг серной кислоты, до 20...100 кг фтора в виде плавиковой кислоты и до 60 кг фтора в виде фторидов металлов. Кроме того, на нейтрализацию кислот, содержащихся в 1 $м^3$ пульпы, требуется около 750 кг карбоната кальция.

Переработка таких пульп и фторсернокислых растворов наряду с получением дополнительного количества фтороводорода позволяет улучшить решение проблемы охраны окружающей среды.

Одной из основных операций при получении фтороводорода из фторсернокислых растворов и пульп является термическое разложение фторсернокислых комплексов с последующим выделением фтороводорода в паровую фазу при нагревании до 150...200 °С и получением безводного фтороводорода высокой концентрации.

С целью установления стадий процессов, механизма терморазложения и уточнения температурных интервалов нами проведены дериватографиче ские исследования фторсернокислых растворов и пульп.

Исследования термической переработки фторсернокислых растворов, содержащих 3,2...74,5 % HF, 2,1...47,5 % H_2O и 2,5...94,1 % H_2SO_4, проводились на дериватографе ОД-103 и Q-дериватографе при скорости линейного нагрева образца 3,64...16,6 град/мин. Анализ дериватограмм образцов растворов показал, что что процесс их термического разложения многостадиен и сопровождается выделением фтороводорода, воды, серной кислоты, их азеотропных смесей в паровую фазу при вероятном разложении следующих соединений:

$$2(4HF\cdot H_2O)_{ж}\xrightarrow{30-42-60^{\circ}C\,/\,-4HF}2(4HF\cdot H_2O)_{ж}\xrightarrow{43-62-72\,^{\circ}C\,/\,-2HF}$$

$$\rightarrow 2(4HF\cdot H_2O)_{ж}\xrightarrow{66-106-116^{\circ}C\,/\,-HF}$$

$$\rightarrow (4HF\cdot H_2O)_{ж}\xrightarrow{80-115-135^{\circ}C}HF\cdot 2H_2O\uparrow;$$

$$(H_2SO_4\cdot 2HF\cdot 2H_2O)_{ж}\xrightarrow{50-72-78-120^{\circ}C\,/\,-2HF}(H_2SO_4\cdot 2H_2O)_{ж};$$

$$HSO_3F+3H_2O\xrightarrow{100-115^{\circ}C\,/\,-HF}(H_2SO_4\cdot 2H_2O)_{ж};$$

$$(H_2SO_4\cdot 6.5H_2O)_{ж}\xrightarrow{110-120-135^{\circ}C\,/\,-2.5H_2O}$$

$$\rightarrow (H_2SO_4\cdot 4H_2O)_{ж}\xrightarrow{120-137-145^{\circ}C\,/\,-H_2O}$$

$$\rightarrow (H_2SO_4\cdot 3H_2O)\xrightarrow{137-150-175^{\circ}C\,/\,-H_2O}$$

$$\rightarrow (H_2SO_4\cdot 2H_2O)_{ж}\xrightarrow{175-180-210^{\circ}C\,/\,-H_2O}$$

$$\rightarrow (H_2SO_4\cdot H_2O)_{ж}\xrightarrow{207-234-240^{\circ}C\,/\,-0.6H_2O}$$

$$\rightarrow (H_2SO_4\cdot 0.4H_2O)_{ж}\xrightarrow{240-275-290^{\circ}C\,/\,-0.3H_2O}$$

$$\rightarrow (H_2SO_4\cdot 0.1H_2O)_{ж}\xrightarrow{250-336-350^{\circ}C}H_2SO_4\cdot 0.1H_2O\uparrow.$$

Полученные данные позволяют выбрать необходимый температурный режим обработки фторсернокислого раствора интересующего состава и рассчитать степень извлечения фтороводорода по известным кинетическим уравнениям. Конкретная последовательность стадий процесса и их кинетические параметры определяются составом исходного фторсернокислого раствора.

Дериватографические исследования термической переработки фторсернокислых бросовых пульп производства ниобия и тантала проводились нами на дериватографе ОД-102 при следующих условиях: масса образцов пульп составляла 326...509,2 мг, нагрев осуществлялся до 300 °С за 50 мин, атмосфера – воздух.

Характеристика образцов и условия дериватографического исследования технологических фторсернокислых пульп приведены в таблице 1.

Таблица 1. *Характеристики образцов пульп и условий дериватографического исследования*

Номер образца	Состав образца, мас. %				Масса образца, мг	Мольное соотношение компонентов образца	Номер рис.
	H_2SO_4	HF	F^-	H_2O			
1	41,67	2,46	3,03	40,4	509,2	H_2SO_4·0,289HF·0,188MeF_2·5,278H_2O	1, *а*
2	37,10	3,52	5,39	38,04	342,6	H_2SO_4·0,465HF·0,375MeF_2·5,6H_2O	1, *б*

Примечания: 1. MeF_2: смесь FeF_2 и MnF_2; 2. Шкала ТГ – 500 мг; 3. Чувствительность шкал: ДТА – 1/20, ДТГ 1/10

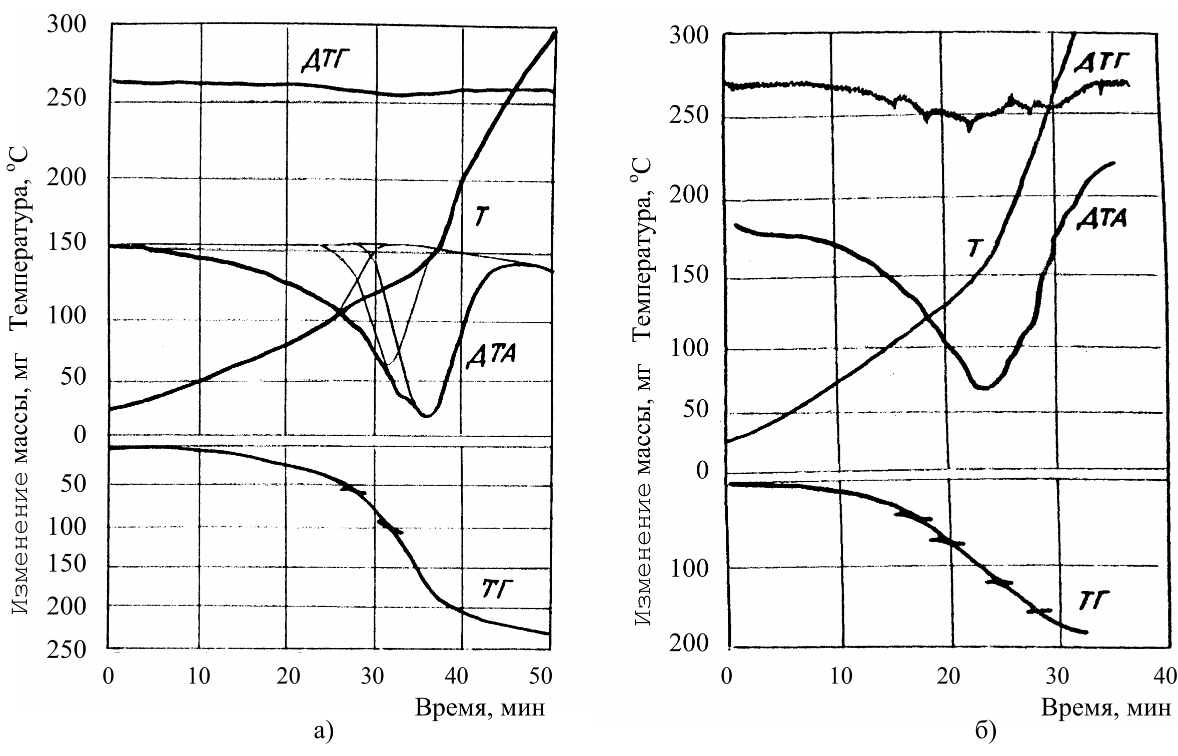


Рис. 1. *Дериватограммы образцов пульп: а) образец 1; б) образец 2*

Для каждой дериватограммы (рис. 1, *а*, *б*) по кривым ТГ, ДТГ и ДТА были выделены вероятные стадии процесса, проведены материальные расчеты, на основании которых в соответствии с литературными данными установлена вероятная последовательность стадий процесса и рассчитаны кинетические параметры.

Анализ дериватограмм образцов пульпы показывает, что процесс термической переработки технологических фторсернокислых пульп многостадиен, стадии процесса протекают последовательно-параллельно, поэтому их довольно сложно разделить.

Таблица 2. *Влияние температуры обработки пульп на выход HF и степень сернокислотного разложения фторидов металлов*

Температура обработки, °С	Масса кубового остатка в % от исходной	Состав кубового остатка, г/л			Выход HF, α_{HF}, %	Степень сернокислотного разложения фторидов металлов, α_p, %	Степень реагирования H_2SO_4, α, %
		H_2SO_4	HF	$F^/$			
20*	100	347	18	60	–	–	–
80	58,7	480	8	52	75,7	52,7	22,9
96	32,9	809	8	40	88,0	82,0	36,3
105	31,6	840	5	36	92,8	84,5	37,2
115	28,0	911	0	11,5	100	95,7	41,3
120	27,8	913	0	10,0	100	96,8	43,2
130	27,3	920	0	8,5	100	96,9	43,2
147	24,5	1046	0	9,5	100	97,1	43,3

*Примечания: 1 * – состав исходных отходов; 2 – Плотность тока в растворе 1,9...2,5 А/см²; 3 – Плотность тока на поверхности электродов 0,48...0,60 А/см²*

Из анализа дериватограмм и экспериментальных данных, полученных при электродесорбции фторсернокислых пульп (таблица 2) следует, что выделение фтороводорода из технологических фторсернокислых пульп заканчивается при температуре 127...140 °С независимо от их химического состава. Следовательно, для полного извлечения фтороводорода из пульп в производственных условиях необходимо поддерживать температуру пульпы в реакторе-десорбере порядка 140 °С.

Для утилизации фтора в виде фтороводородной кислоты из фторсернокислых растворов и пульп нами разработаны методы их переработки в электродных десорберах при пропускании переменного электрического тока через обрабатываемую среду [1]. Применение прямого электрического нагрева обеспечивает снижение вязкости, поверхностного натяжения раствора, увеличение относительной летучести фтороводорода и снижение энергозатрат по сравнению с косвенным нагревом.

Наиболее эффективен двухстадийный способ переработки фторсернокислых пульп, заключающийся в обработке пульпы в электродном десорбере переменным электрическим током при 140...150 °С. На первой стадии происходит выделение газообразного фтороводорода, отделение жидкой фазы – серной кислоты отстаиванием от твердой фазы сульфатов металлов, ее концентрировании олеумом до 90...94 % и подаче полученной кислоты на второй стадии в реактор сернокислотного разложения плавикового шпата для получения плавиковой кислоты.

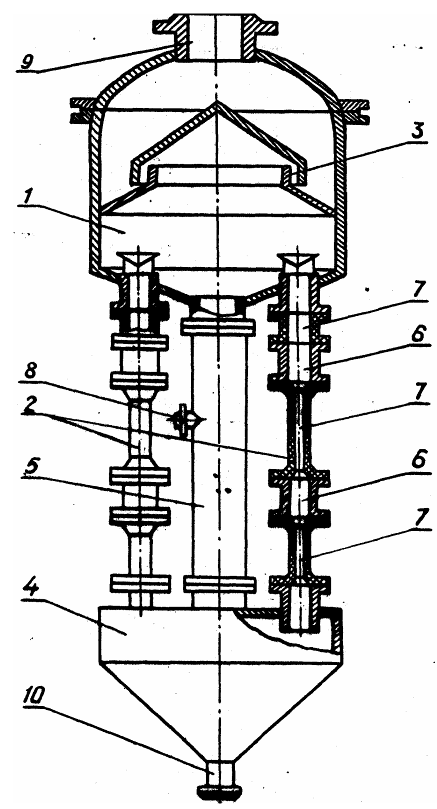


Рис. 2. Схема электродного десорбера: 1) паровая камера; 2) электродная греющая камера; 3) сепаратор; 4) отстойник; 5) циркуляционная труба; 6) электрод; 7) изолятор; 8–10) патрубки

Предложенный способ, апробированный в производственных условиях на Ульбинском металлургическом заводе, позволяет на первой стадии практически полностью извлечь свободный фтороводород из технологических фторсернокислых пульп; на 97 % фторид-ион в виде азеотропной смеси $HF \cdot 2H_2O$ при сернокислотном саморазложении пульпы в условиях прямого электрического нагрева; утилизировать при этом примерно на 43 % серную кислоту, а с учетом ее использования во второй стадии – до 90...96 %, сократить расход карбоната кальция на нейтрализацию твердой фазы первой стадии до 40...45 кг в расчете на 1 м^3 исходной пульпы против 750 кг при простой нейтрализации пульпы.

Для проведения термической десорбции фтороводорода из водных фторсернокислых растворов и пульп разработан электродный трубчатый десорбер (рис. 2), обеспечивающий степень десорбции фтороводорода 97...99 %.

Разработан ряд конструкций электродных десорберов фтороводорода [2, 3], которые прошли лабораторные и промышленные испытания. Десорберы состоят из чередующихся трубчатых электродов, выполненных из силицированного графита или других электродных материалов и изоляторов. Испытания десорберов показали высокую удельную мощность электродных греющих камер, достигающую 6....8 МВт/м^3, надежность работы электродных аппаратов, высокий выход фтороводорода.

Выводы

1. Дериватографическим методом исследованы образцы фторсернокислых растворов и пульп, определены стадии их термического разложения.
2. Предложена технология переработки фторсернокислых растворов и пульп с использованием электродных десорберов, обеспечивающих степень извлечения фторводорода до 97....99 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пищулин В.П., Гришин С.Н., Зарипова Л.Ф. Утилизация фторсернокислых отходов производства редких металлов // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: Тез. докл. Междунар. конф. – Красноярск, 11–15 сент. 1995. – С. 95–96.
2. А.с. 1274698 СССР. МКИ^4 B01D 1/22. Десорбер / В.П. Пищулин, С.Н. Гришин, Л.Ф. Зарипова. – № 3832713/23-26; Заявлено 25.12.84; Опубл. 07.12.86. Бюл. № 45.
3. А.с. 1247031 СССР. МКИ^4 B01D 1/22. Пленочный выпарной аппарат / В.П. Пищулин, С.Н. Гришин, Л.Ф. Зарипова. – № 3828075/23-26; Заявлено 20.12.84; Опубл. 30.07.86. Бюл. № 28.